Reaktionskinetische Untersuchungen der Einwirkung des Broms auf Alkohole und Aldehyde.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

zur

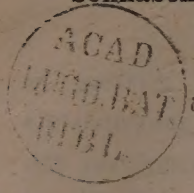
Erlangung der philosophischen Doktorwürde

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

Mittwoch 21. IV.

Sonnabend, den ~~10. April~~ 1909, mittags 12 Uhr



im Musiksaal der Universität

öffentlich verteidigen wird

Hermann Dick.

Assistent an der agrikulturchemischen Versuchsstation in Köslin

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Fritz Thiel**
Herr Cand. phil. **Reinhold Tschunke**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1909

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Herr Geheimrat Prof. Dr. **A. Ladenburg**.

Das Examen rigorosum fand statt am 4. November 1908.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommer-Semester 1907 bis Sommer-Semester 1908 im chemischen Institut der Universität ausgeführt.

Ich erlaube mir hiermit, dem Direktor dieses Instituts, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen und Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

In gleicher Weise fühle ich mich Herrn

Prof. Dr. W. Herz

zu grossem Danke verpflichtet für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit. Auch das persönliche Interesse, welches er mir gegenüber bekundet hat, wird mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.

Älter als die wissenschaftliche Chemie sind die Bestrebungen, die Ursache und die Natur der Kräfte zu erforschen, welche bei der Vereinigung der Stoffe ins Spiel treten.

Die griechischen Naturphilosophen; Empedokles an ihrer Spitze, redeten in antropomorpher Anschauungsweise von Liebe und Harmonie, oder von Hass nnd Abneigung, wenn durch Vereinigung ein Zusammentreten, durch Trennung ein Auseinandertreten der Materie erfolgte. Im endlosen Wechsel, im ewigen Fliessen werden die Elemente bald von der Liebe zur Einheit, bald vom Hasse zur Trennung geführt.

Die Alchimisten und Jatrochemiker schwächten diese der Handlungsweise des Menschen entnommene Ausdrücke in die noch heute übliche, nachweislich von Albertus Magnus (im Anfange des 13. Jahrhunderts zuerst gebrauchte Bezeichnung der Affinität oder Verwandschaft ab, indem sie nach dem Grundsatze similia similibus in der Ähnlichkeit der Elemente die Ursache der chemischen Reaktion erblickten.

Gegen diese bis ins 18. Jahrhundert hinein in spekulativen Köpfen sich erhaltene Annahme, dass gemeinsame Merkmale Bedingung für die Verwandtschaft wäre, konnte sich aber schon Böerhave (im Anfange des 17. Jahrhunderts) mit der Behauptung wenden, dass nicht immer eine Ähnlichkeit der Körper für eine Reaktion entscheidend wäre, und heute wissen wir, dass gerade die chemisch unähnlichsten Elemente bei ihrer Vereinigung die chemisch stabilsten Verbindungsformen liefern.

Die ersten, welche aus experimentellen Beobachtungen heraus Schlüsse auf die Affinität zogen, wann Glauber und Boyle, jener am Ausgange des iatrochemischen Zeitalters und noch mit allen Vorurteilen seiner Zeit behaftet, dieser als bahnbrechender schöpferischer Genius eine neue Aera, die phlogistische einleitender Forscher.

So musste ersterer neben einer sachgemässen Erklärung von Fällen sogenannter einfacher Verwandtschaft, wie die Zersetzung von Salzen durch Säuren oder Basen, auch die Wechselwirkung von Quecksilberchlorid und Schwefelantimon, einen Fall der sogenannten doppelten Verwandtschaft, sich klar zu machen; er erblickte in der Affinität eine Charaktereigenschaft des Stoffes, die sich mit dem Stoffe ändere und nur im Vergleiche mit anderen definiert werden könne.

Boyle dagegen hat in seiner Corpusculartheorie auf eine ebenso scharfsinnige wie einfache Weise die Theorie erörtert, dass nicht nur alle Körper aus kleinsten Teilen bestehen, sondern auch, dass sämtliche Elemente auf eine Urmaterie zurückzuführen seien. Eine chemische Verbindung käme zu Stande, wenn die Atome sich gegenseitig anziehen, und die Verbindung würde durch einen anderen Körper zersetzt, wenn dessen kleinste Teile auf einen Komponenten der Verbindung grössere Anziehung ausübe, als die Komponenten der Verbindung unter sich.

Es ist nicht schwer einzusehen, dass eine so geistreiche Erörterung der Probleme in der Folgezeit den nachhaltigsten Eindruck auf die Geister ausüben musste, und dass dieser Gedanke namentlich für eine experimentelle Prüfung der Frage herausforderte.

So vermittelte Boyle zwischen der philosophisch deduktiven Auffassung der Affinitätslehre und der empirisch inductiven Erforschung der Verwandtschaftskräfte, wie sie in der Folgezeit erstrebt wurde.

Als Ausfluss solcher Bemühungen müssen zunächst die Versuche betrachtet werden, die relative Stärke der Affinität qualitativ zu ermitteln, und es folgt eine Periode

welche durch die Aufstellung der Verwandtschaftstafeln charakterisiert ist.

Diese entstanden zumeist durch Kombination zahlreicher Experimente, welche das Verhalten von Säuren und Basen zu Salzen, sowie von Metallen zu Metallsalzen in anschaulicher Weise demonstrieren sollten.

Geoffroy zuerst publizierte 1718 in den Denkschriften der Pariser-Akademie solche Tables des rapports in welchen die ähnlichen Stoffe so angeordnet waren, dass ihre Verwandtschaft zu dem über der Tafel stehenden unähnlichen Körper stufenweise abnahm. Folgende Tabelle möge das Geoffroy'sche Prinzip erläutern:

Salzsäure	Flüchtiges Alkali	Metalle	Quecksilber
Zinn	Schwefelsäure	Salzsäure	Gold
Antimon	Salpetersäure	Schwefelsäure	Silber
Kupfer	Salzsäure	Salpetersäure	Blei
Silber		Schwefel	Kupfer
Quecksilber			Zink
Gold			Antimon

Ungeachtet der grossen Mängel und der steten Modifikationen, denen sie unterworfen waren, als man namentlich bei höherer Temperatur grosse Wesensunterschiede der Reaktion bemerkte, sollten diese Verwandtschaftstafeln doch eine stete Vermehrung zur Folge haben und noch lange eines steigenden Ansehens sich erfreuen.

Ja man kann mit Fug behaupten, dass gerade aus den Bestrebungen, die zu Tage getretenen Mängel zu verbessern, dem Affinitätsprobleme eine ungeahnte Vertiefung erwuchs. So konnte besonders Bergmann die Ergebnisse seiner ausgedehnten Versuche zur Aufstellung einer Verwandschaftstheorie benützen, welche in der Lehre gipfelte, dass als Ursache der Affinität die allgemeine Schwerkraft zu betrachten sei, dass die Grösse der Verwandtschaft von der Menge der beiden aufeinander

wirkenden Produkte unabhängig seien, wenn die Bedingungen dieselben blieben, und dass niemals ein absolutes Mass, sondern stets nur ein relatives für die Verwandschaftskräfte zu erbringen sei, letzteres, wie es in den Verwandtschaftstafeln durch den Vergleich der Zersetzung von Verbindungen geschähe.

Mit den Lehren Bergmans ist der Anstoss zu einer mechanistischen Auffassung der Verwandtschaftskräfte gegeben, welche in letzter Linie in der Wirkung kleinster Massenteilchen nichts anderes als die im Universum sich abspielenden Gravitationskräfte betrachtete. Freilich rang man sich erst mühsam zu dieser Identifizierung durch, da vor Bergman der Begründer der Gravitationsgesetze selbst, Newton noch Abstand nahm, die Anziehung der unsichtbaren Corpuskeln als mit den sichtbaren Massen umgekehrt proportional dem Quadrate ihrer Entfernung anzunehmen. Newton wendet sich auch gegen die plumpen Anschauungen eines Borelli und Lemery, welche die Fähigkeit der Atome sich fest aneinander zu lagern, in ihrer häckchenförmigen Strucktur erblickten, und mit dieser phantastischen Vorstellung sich auch in einen unvorteilhaften Gegensatz zu den nüchternen, besonnenen Boyle setzten, der über die Form der Atome nichts wissen zu können glaubte.

Nach Newton und Bergman hat noch Buffon namentlich den theoretischen Beweis zu liefern versucht, dass die Affinität nichts anderes als die Gravitation der Atome sei.

Diese Unterordnung der Affinität unter die allgemeine Massenattraktion mag wohl den Grund gelegt haben zu den wohldurchdachten Ausführungen Berthollets in seinem Werke Essay de statique chimique, welche als eine Gegenschrift zu den Lehren Bergmans die Affinitätslehre ihren wahren Zielen umsomehr entgegenführten, je nachdrücklicher und consequenter die Gegensätze erörtert wurden.

Gegen Bergmans Lehre, die Affinität sei unabhängig von der Masse der wirkenden Stoffe, protestierte Berthollet mit aller Entschiedenheit und bewies auf qualitativem Wege, dass neben der Natur des Stoffes auch die Menge für den Charakter der Reaktion entscheide. Es bestände eine Proportionalität zwischen der Grösse der Affinität und der Grösse der Massen, bewies er mit mustergültiger Klarheit und wenn eine absolute Grösse der Affinität nicht bestimmt werden könne, so liege das nicht in letzter Linie in den Begleiterscheinungen der physikalischen Eigenschaften, welche sich in Kohäsion und Elastizität der kleinsten Teilchen offenbare. Gerade diese beiden entgegengesetzten Pole, das Bestreben der Elemente möglichst grossen Raum einzunehmen und die gegenseitige anziehende Kraft bilden das bestimmende Moment, ob durch Flüchtigkeit oder Schwerlöslichkeit ein Körper aus der Reaktion hier als Niederschlag, dort in Dampf- oder Gasform sich abscheide.

Obwohl diese Ideen Berthollets eine ganz neuartige Auffassung der Affinität bedeuteten und neue Direktiven für die Bearbeitung des Problems, ja das heutige Massenwirkungsgesetz selbst in nuce enthielten, konnten sie zunächst keinen nachhaltigeren Eindruck auf den Forscher ausüben. Offenbar war in den Kreisen der damaligen Chemiker die Ansicht verbreitet, dass das Zurückführen der einen, einfachen Affinitätskraft der Attraktion auf eine Summe von zum Teil undefinierbaren Kräften das dunkle Gebiet der Verwandtschaftslehre nicht aufzuklären, sondern die unbefangene Auffassung der Tatsachen nur zu trüben geeignet wäre. Zweitens aber hat sich mit Berthollets richtigen Folgerungen von der Abhängigkeit der Affinität im Zusammenhange mit der Grösse der Masse auch der bedenkliche Irrtum eingeschlichen, dass sich zwei Stoffe auch nach stetig veränderlichen Verhältnissen verbinden.

Mit letzterer Anschauung besonders geriet Berthollet in Widerspruch mit Proust, einen ihm gleichbürtigen Gegner, der durch exakte Versuche und scharfsinnige theoretische

Erörterungen Schritt für Schritt den Nachweis erbringen konnte, dass die chemischen Verbindungen nicht nach stetig wechselnden Verhältnissen, sondern nach wenigen sprungweise sich ändernden zusammengesetzt sind.

Da nach dieser Niederlage Berthollets das Hauptinteresse der Chemiker sich auf den Ausbau der Atomtheorie konzentrierte, und die Aeusserungen der kleinsten chemischen Individuen mit den Erscheinungen der Elektrizität in Zusammenhang gebracht werden sollten, so folgten auch die Bestrebungen der Affinitätslehre auf das Gebiet der elektro-chemischen Untersuchungen.

Doch nur vorübergehend konnten die Ideen über die Beziehungen zwischen chemischer Verwandtschaft und elektrischer Polarität als Wesenserklärung oder Affinität festen Fuss fassen, und die Autorität eines Berzelius reichte zwar aus, um die Theorien Berthollets in Vergessenheit zu bringen, nicht aber, um ein Durchdringen der Hypothese selbst zu ermöglichen.

Man war sich bald darin einig, dass zwar Beziehungen zwischen Verwandtschaft und Elektrochemie beständen, dass diese auch wichtig zur Erklärung chemischer Prozesse werden könnten, dass aber damit eine Erklärung für das Wesen der Affinität weniger denn je gegeben war.

Den mächtigsten Anstoss zur gedeihlichen Weiterentwickelung erhielt die Verwandtschaftslehre erst, als nicht mehr die Frage nach dem Wesen der Affinität die treibende Kraft bei den Bestrebungen bildete, sondern die Wirkungsweise, namentlich die Abhängigkeit von den äusseren Bedingungen, wie Massenverhältnis, Temperatur und Druck etc. den Bemühungen zu Grunde gelegt wurden.

In diesem Sinne und auf dem Fundamente von Berthollets Theorie wurden namentlich Arbeiten von Gladstone, Malaguti, H. Rose wichtig, welche die Massenwirkung des Wassers bei vielen Reaktionen, oder die Wechselzersetzung zweier Salze, seien diese löslich oder eines davon unlöslich, als Grundlage ihrer Studien wählten.

Bedeutungsvoll für den Hinweis auf die Richtigkeit des Berthollet'schen Theorems wurden auch die Arbeiten Wilhelmys über die Inversion des Rohrzuckers, sowie die Resultate der Arbeiten von Harcourt und Esson, welche sich auf Oxydations- und Reduktionsreaktionen erstreckten.

Es hiesse die gesetzten Grenzen weit überschreiten, sollte man alle Forscher aufzählen, welche mit dem Ausbau der Theorien Berthollets beschäftigt, damit zugleich die Grundlage für unsere heutige Auffassung des Affinitätsproblems schufen, wie sie mit gleich reichen experimentellen wie theoretischen Hilfsmitteln und ebenfalls nach der Anschauungsweise Berthollets im Jahre 1867 von Guldberg und Waage eingeleitet wurde.

Zur vollständigen Begründung unserer heutigen Affinitätslehre war vor allem die Erkenntnis geeignet, dass die Affinität zweier Körper nicht so sehr ihrer absoluten, sondern ihrer wirksamen Menge, nicht ihrer Masse, sondern ihrer Konzentration proportional ist. Die Intensität der Wechselwirkung ist nach Ansicht der beiden norwegischen Forscher das Produkt der Affinitätskoëffizienten, der mit dem Stoffe wechsle, und der aktiven Masse, welche wiederum begrenzt werde einerseits durch die Sättigungskonzentration, andererseits durch Temperatur, Druck etc.

Die Definition einer chemischen Reaktion ist nach Guldberg und Waage der Ausgleich der Affinitätsmengen zwischen der grösseren verschwindenden und der kleineren gebildeten Stoffpaare.

Mit der Einstellung des Gleichgewichtes ist zugleich eine Beendigung der Reaktion bedingt, wobei das Gleichgewicht selbst kein statisches zu sein braucht, sondern auch ein dynamisches sein kann, also die Atome der Stoffe nicht nur während der chemischen Reaktion, sondern auch im scheinbaren Ruhezustande sich in Bewegung befindend gedacht werden können[1])

---

[1]) Letztere Definition wurde übrigens schon von Williamson 1851 und etwas später unabhängig von Clausius gemacht.

Als eine besonders glückliche Kombination muss es betrachtet werden, dass Guldberg und Waage in der mathematischen Formulierung des Massenwirkungsgesetzes zugleich ein quantitatives Mass für die chemischen Kräfte in die Wissenschaft einführten, welches wenigstens in vielen Fällen eine vergleichsweise zahlenmässige Prüfung der Reaktionsintensitäten ermöglicht.

Die beiden norwegischen Forscher selbst konnten durch mehrere Versuche, wie die gegenseitige Umwandlung von Baryumsulfat und Kaliumkarbonat, oder die Esterbildung aus Alkohol und Säure eine quantitative Prüfung bewerkstelligen, und den Nachweis für die Richtigkeit des Massenwirkungsgesetzes erbringen.

Man lernte aber bald einsehen, dass namentlich in anorganischen Reaktionen, wenn es sich um Gleichgewichtszustände zwischen Säuren, Basen und Salzen handelte, in den wenigsten Fällen eine direkte experimentelle Bestimmung des Affinitätskoëffizienten ausgeführt werden konnte. Die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes macht jede darauf hinauszielende analytische Methode illusorisch, da während der Operation selbst durch Verringerung der Konzentration, welche mit der exakten Trennung auf jedem Falle verbunden ist, eine stete Störung des Gleichgewichtes stattfindet.

Doch eine Wissenschaft lässt sich bei ihrem Streben nach dem klar erkannten Ziele durch diese Hemmnisse nicht eindämmen, und mehr denn eine Methode sollte in gegenseitiger Ergänzung sowohl die Richtigkeit des Massenwirkungsgesetzes dartun, als auch neue Aussichten auf die Verwandtschaftslehre eröffnen.

Im Besitze einer sehr exakten kalorimerrischen Messmethode konnte zunächst auf dem Gebiete der Thermochemie Thomson unzweifelhafte Erfolge bei seiner Untersuchung der Avidität, d. i. das Bestreben einer Säure nach Neutralisation, erringen.

Ostwald, der dasselbe Ziel verfolgte, ersetzte die experimentell schwierige Bestimmungsmethode Thomsens

durch sinnreiche optische und volumetrische Messmethoden und brachte zugleich eine Bestätigung der Thomsen'schen Befunde durch sein Studium der Teilungsverhältnisse einer Base unter mehrere im Überschusse vorhandenen Säuren.

Arrhenius endlich verstand es durch umfangreiche eigene Versuche auf dem Gebiete der elektrischen Leitfähigkeit von Säuren und Basen nicht nur wichtige Beziehungen zwischen dem Affinitätskoëffizienten und der Reaktionsfähigkeit aufzustellen, er konnte auch durch Aufstellung der Dissoziationstheorie die namentlich in verdünnter wässriger Lösung sich abspielenden chemischen Prozesse als ein Produkt der elektrisch geladenen Atome, der Ionen, auffassen.

Viele Probleme auf den verschiedensten Zweigen der chemischen Wissenschaft hat namentlich letztere Theorie mit spielender Leichtigkeit zu lösen vermocht, indem sie dieselben unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenfassen lehrte; bei den Erklärungsversuchen der Natur der Affinität versagt aber auch sie vollständig.

Experimenteller Teil.

In Weiterführung der Versuche von W. Herz und Mylius (B. 39, 3816) über die Kinetik der Anlagerung von Halogenen an doppelte Bindungen habe ich die Einwirkung von Brom auf gesättigte Alkohole und Aldehyde untersucht.

Diese Einwirkung ist insofern im allgemeinen kompliziert, als dabei gleichzeitig Oxydationen und Substitutionen auftreten können. Beim Alkohol z. B. sind die beiden Reaktionen:

$$CH_3CH_2OH + Br_2 = CH_3COH + 2HBr \text{ und}$$
$$CH_3CH_2OH + Br_2 = CH_2BrCH_2OH + HBr$$

und noch andere analoge neben oder hintereinander möglich. Die experimentelle Untersuchung wird sich wesentlich auf die Bestimmung der verbrauchten Brommengen und der gebildeten Bromwasserstoffquantitäten beschränken, da der direkte Nachweis und die Trennung der gebildeten Oxydations- und Substitutionsprodukte mit kaum überwindbaren Schwierigkeiten verbunden ist.

Man wird weiterhin durch das Experiment festzustellen suchen, unter welchen Verhältnissen die Oxydations- oder die Substitutionsvorgänge überwiegen.

Da die Kinetik chemischer Reaktionen durch die Gegenwart geringer Mengen von Fremdstoffen häufig schon sehr erheblich modifiziert wird, so habe ich auch auf die Reinheit der benutzten Materialien grossen Wert gelegt. Die Alkohole und Aldehyde wurden sämtlich in

reinster Form von Kahlbaum bezogen. Die Alkohole wurden längere Zeit mit metallischem Calcium, der Benzaldehyd über $CaCl_2$ getrocknet und unmittelbar vor dem Gebrauche abdestilliert. Die Siedepunkte waren dann stets die für die reinsten Formen in der Litteratur angegebenen. Als Brom benützte ich ein Präparat, das aus reinstem Brom „Kahlbaum" durch Schütteln mit konzentrierter H_2SO_4 und fraktionierter Krystallisation von Wasser und anderen Beimengungen nach Möglichkeit befreit worden war.

Zum Studium des Einflusses von Lösungsmitteln auf die Reaktionsgeschwindigkeit, und um die Konzentrationen der Alkohole und des Broms beliebig variieren zu können, habe ich indifferente Medien als Lösungsmittel benutzt. Ich musste natürlich solche wählen, welche gegen Brom selbst widerstandsfähig sind. Sehr vielfach habe ich daher von Tetrachlorkohlenstoff Gebrauch gemacht; doch kamen auch Chloroform und Schwefelkohlenstoff zur Verwendung. Die Lösungsmittel wurden ebenfalls als reinste Präparate von Kahlbaum bezogen, bis zum jedesmaligen Gebrauche in dunklen Flaschen über $CaCl_2$ aufbewahrt, und dann unter möglichstem Abschlusse der Luftfeuchtigkeit destilliert.

Zur Ausführung der Versuche reinigte ich zuerst grosse Reagensgläser mit Wasserdampf und zog sie nach sorgfältiger Trocknung am Gebläse so eng aus, dass der untere verjüngte Teil einer Pipette noch gerade bequem hindurchging. Dann wurde mittels der Pipette abgemessene Mengen von bestimmten Brom- und Alkohollösungen eingeführt und die Öffnung sofort zugeschmolzen. Die so gefüllten Gläser wurden dann in einem Thermostaten bei 25° stehen gelassen. Nach bestimmten Zeiten wurden die Röhren durch Zerstossen unter Jodkaliumlösung geöffnet. Das durch das noch vorhandene Brom freigemachte Jod wurde durch $^1/_{10}$ normale Natrium-Thiosulfatlösung mit Stärke als Indikator, und die gebildete

Bromwasserstoffmenge durch $^1/_{10}$normale Barythlauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert.

I.

Einwirkung von Brom auf Aethylalkohol.

Eine sehr eingehende Untersuchung über die Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol ist von Bugarszky (Z. f. phys. Ch. 38 (1901) 561) veröffentlicht worden, auf die auch bezüglich der Litteraturangabe verwiesen sei: Bugarszky liess Brom auf 80 %igen Alkohol im Überschusse einwirken und fand, dass dabei die gesamte verschwundene Brommenge als Bromwasserstoff wieder erschien. Es hatte also keine Substitution, sondern nur eine Oxydation stattgefunden, und Burgarszky formuliert dieselbe nach genauer Prüfung der entstandenen Produkte:

$$2CH_3CH_2OH + 2Br_2 = CH_3COOC_2H_5 + 4HBr.$$

Die Reaktion spielt sich nach dem Schema einer monomolekularen Reaktion ab, da Alkohol stets in grossem Überschusse angewendet wurde, dass seine Menge als konstant angesehen werden konnte. Ich konnte für diese Konzentration die Richtigkeit der Bugarszky'schen Ansichten insofern bestätigen, als innerhalb gewisser Grenzen in der Tat sich die verschwundene Brom- und die gebildete Bromwasserstoffmenge völlig entsprechen, was daraus hervorgeht, dass die unter X stehenden verbrauchten Mol. Br_2 gleich der Hälfte der unter Xa stehenden Mol. gebildeten HBr sind. In dieser und den folgenden Tabellen bedeuten ausserdem a die Anfangskonzentration von Alkohol und b die von Br_2 ausgedrückt in Molen pro 20 ccm. Lösung. t gibt die Zeit in Stunden an.

Tafel I.

a. reiner Alkohol als Medium
b. 3,85 m. Brom 20 ccm.

t	X	X_a	K
9	2,30	4,60	0,042
$23^1/_2$	2,76	5,54	0,023
$30^3/_4$	2,935	5,86	0,021
54	3,31	6,59	0,016
72	3,53	6,95	0,015
98	3,80	7,16	0,019 ?
∞	3,85	7,17	

Es ist sofort ersichtlich, dass während bei den ersten Gliedern der Tabelle die Übereinstimmung $X = \frac{x_a}{2}$ völlig zutrifft, später Differenzen auftreten. Es muss also nach längerer Zeit noch ein anderer Vorgang stattfinden, welchen Burgarszky wegen nicht genügend langer Versuchsdauer übersehen hat.

Viel deutlicher als in diesem Falle zeigt sich das Neben- resp. das Hintereinanderlaufen dieser Reaktion, wenn nicht die beiden Reaktionsglieder allein zur Einwirkung kommen, sondern bei Gegenwart eines Lösungsmittels.

Tafel II.

a = 7,67 m. Äthylalkohol in 20 ccm. Nitrobenzol
b = 2,00 m. Br_2 in 20 ccm. „

t	X	X_a	K
5	0,52	1,04	0,0055
24	0,67	1,21	0,0010
53	0,775	1,39	0,00056
98	0,815	—	0,00032
194	0,935	1,47	0,00020
362	1,06	1,43	0,00012
674	1,215	1,34	0,000087
1034		1,27	

Tafel III.

a = 7,3 m. Äthylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 2,095 m. Br_2 „ „ „ „

t	X	X_a	K
47	0,735	1,47	0,00057
69	0,815	—	0,00044
141	0,92	—	0,00026
193	1,015	1,61	0,00022
266	1,16	1,67	0,00022
336	1,765	1,66	0,00016
429	1,865	1,64	0,00016

Tafel IV.

a = 7,65 m. Äthylalkohol in 20 ccm. Dichlorbrommethan
b = 2,31 m. Br_2 „ „ „ „

t	X	X_a	K
26	0,685	1,15	0,0010
$52\,^1/_4$	0,875	1,22	0,00053
116	1,135	1,69	0,00036
$169\,^1/_2$	1,76	1,81	0,00030
337	1,52	1,89	0,00024
649	1,80	1,81	0,00016
1009	2,015	1,59	0,00014

Tafel V.

a = 7,75 m. Äthylalkohol in 20 ccm. Chloroform
b = 2,11 m. Br_2 „ „ „ „

t	X	X_a	K
138	0,935	1,87	0,00025
$105\,^1/_2$	1,145	2,09	0,00020
262	1,245	2,15	0,00020
361	1,351	2,19	0,00018
509	1,461	2,19	0,00015
651	1,58	2,16	0,00013
843	1,69	2,09	0,00012

Tafel VI.

a = 7,61 m. Äthylalkohol in 20 ccm. Schwefelkohlenstoff
b = 2,305 m. Br_2 " " " "

t	X	X_a	K
78	0,71	1,42	0,00038
220	0,935	1,69	0,00017
390	1,17	1,76	0,00013
510	1,26	1,70	0,00012
774	1,475	1,60	0,00011
1012	1,645	1,52	0,00011
1136	1,70	1,50	0,00013
1400	1,825	1,27	0,00011
1856	1,965	1,16	0,00012

In allen Fällen zeigt sich, dass die Bromwasserstoffmengen X_a geringer werden als das doppelte von X. Hervorzuheben ist weiterhin, dass bei der Betrachtung der Mengen gebildeten Bromwasserstoff ein Maximum erreicht wird, das in den Tabellen durch Unterstreichen hervorgehoben ist. Es muss also noch eine Reaktion vorhanden sein, die durch einen Verbrauch an HBr charakterisiert ist.

Die Deutung dieser Verhältnisse ist nicht leicht, und ich bin mir klar, dass verschiedene Möglichkeiten vorhanden sind, die den hier angegebenen Tatsachen entsprechen können. Doch halte ich die nachfolgende Erklärung für die einfachste und plausibelste. Solange die verschwundenen Mol. Br_2 und die gebildeten Mol. HBr im Verhältnis von 1:2 stehen, findet reine Oxydation statt. Sobald sich Differenzen in diesem Verhältnisse zeigen, wird allmählich eine Substitution merklich. Von dem Augenblicke an, wo der Rückgang von HBr beginnt, stellt sich noch eine neue Nebenreaktion ein, die unter Berücksichtigung der vorhandenen Stoffe wohl nur die Reaktionen:

$$C_2H_6O + HBr = C_2H_5Br + H_2O \text{ sein kann.}$$

Man könnte daran denken, dass nicht nur der Rückgang des gebildeten HBr, sondern überhaupt die ganze Differenz in dem Verhältnisse Mol. Br_2: Mol. HBr = 1:2 auf die Bromäthylbildung kommt. Diese Ansicht ist aber wohl nicht wahrscheinlich, denn die Einwirkung des Bromwasserstoffes auf Alkohol verläuft tatsächlich nur bis zu einem Gleichgewichte, und liefert, wie durch experimentelle Untersuchungen festgestellt, Bromäthylmengen nur bei einem Überschusse von HBr, sodass dieser Vorgang nur bei den späteren Versuchen erheblich in Betracht kommen wird.

Eine von mir nicht für wahrscheinlich gehaltene Annahme wäre auch, den HBr-Rückgang durch eine reversible Reaktion zu erklären, also z. B. anzunehmen, dass der Vorgang

$$2C_2H_6O + 2Br_2 = 4HBr + CH_3COOC_2H_5$$

oder ein ähnlicher zu einem Gleichgewicht führt, das durch einen später auftretenden Bromverbrauch zurückgeleitet wird. Würde dieser Bromverbrauch auf einer Substitution beruhen, so sind, da bei dieser auch wieder HBr entstehen müsste, die Verhältnisse über die Verschiebung des Gleichgewichtes keineswegs einfach. Jedenfalls aber könnten, da bei der Substitution 1 Mol. verbrauchtes Br_2 ein Mol. HBr liefert, die verbrauchten Br_2-Mengen niemals kleiner als die Mol.-Mengen HBr werden. Das ist aber bei den Versuchen in CS_2-Lösung der Fall. Der Bromverbrauch könnte aber auch in einer Perbromidbildung zu suchen sein. Das ist aber kaum anzunehmen, denn die Perbromide sind im allgemeinen so stark dissoziiert, dass ihr Bromgehalt durch Titration nachweisbar bleiben würde. Die Gleichgewichtsvorgänge reichen also für die Erklärung unserer Versuchsergebnisse nicht aus, und daher erscheint mir die erste rein chemische Erklärung die beste.

Derartige komplizierte Vorgänge einer reaktionskinetischen Rechnung zu unterwerfen ist sehr schwierig

und verspricht nicht viel Erfolg. Am aussichtsreichsten erscheint es, a priori die ersten Versuche unter der Annahme einer Oxydation nach bimolekularen Schema zu berechnen. Aber da die reine Oxydation nur in den ersten Versuchen erscheint, und bekanntlich die meisten Reaktionen gerade am Anfange Störungen erleiden, ist es wenig wahrscheinlich, hier Konstanten zu erhalten. Und später verlaufen verschiedene Vorgänge durcheinander die sich beeinflussen, sodass die Berechnung eines einzelnen unmöglich wird.

Um aber einen Vergleich zu gewinnen, wie wohl das Brom auf denselben Alkohol bei verschiedenen Lösungsmitteln und auf verschiedene Alkohole im gleichen Lösungsmittel wirkt, habe ich nach bimolekularen Typus die K-Werte für den gesamten Bromverbrauch berechnet unter Berücksichtigung der Tatsache, dass kompliziertere Reaktionsvorgänge sich im allgemeinen in eine Stufenfolge von bimolekularen Reaktionen zerlegen.

Es handelt sich hierbei weniger um eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, als um eine Bromverbrauchs-Konstante, der man als den Nutzeffekt der Einwirkung bezeichnen könnte.

Das Resultat dieser Berechnungen war zunächst die Beobachtung, dass die Koëffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig von dem Reaktionsmedium abhängig sind. Der Einfluss des Lösungsmittels macht sich insofern geltend, als in Nitrobenzol die Geschwindigkeit namentlich in den ersten Stadien grösser als in den anderen Lösungsmitteln ist. In

$$CCl_4,\ CHCl_3 \text{ und } CHCl_2Br$$

sind die K-Werte nahezu gleich, während diese in CS_2 den kleinsten Wert einnehmen. Die Verschiebung des Maximum von X_a ist regellos.

Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

A. Die Bromkonzentration ist gleich.

Tafel VII.

a = 3,04 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 1,92 m. Br_2 " " "

t	x	x	K
163	0,38	0,34	0,00025
307	0,525	0,84	0,00017
474	0,635	0,80	0,00015
691	0,76	0,78	0,00013
931	0,855	0,73	0,00012
1171	0,985	0,70	0,00010
1409	1,03	0,67	0,00009
2201	1,36	0,79	0,00010
2879	1,385	0,87	0,00008

Tafel VIII.

a = 7,3 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 2,095 m. Br_2 " " "

t	x	x_a	K
47	0,735	1,47	0,00057
69	0,815	—	0,00044
141	0,92	—	0,00026
193	1,015	1,61	0,00022
266	1,16	1,67	0,00022
336	1,765	1,66	0,00016
429	1,865	1,64	0,00016

Tafel IX.

a = 14,05 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 2,235 m. Br_2 " " "

t	x_a	x	K
$25^3/_4$	0,97	1,63	0,00071
$30^1/_4$	1,015	1,68	0,00069
45	1,12	1,84	0,00052
70	1,21	1,96	0,00039
117	1,395	2,08	0,00028
129	1,415	2,29	0,00027
151	1,525	2,32	0,00026
180	1,60	2,36	0,00024

Tafel X.

a = 28,26 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 2,04 m. Br_2

t	x	x_a	K_l	K_m
$4^1/_2$	0,655	1,31	0,00013	0,0374
$20^1/_2$	0,98	1,96	0,00052	0,0137
$40^1/_2$	1,225	2,22	0,00036	0,0098
$68^1/_4$	1,39	2,45	0,00027	0,0072
78	1,455	2,49	0,00025	0,0071
95	1,60	—	0,00026	0,0070
108	1,69	2,69	0,00026	0,0071
130	1,795	2,89	0,00024	0,0071

Tafel XI.

a = 54,3 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 2,055 m. Br_2

t	x	x_a	K_b	K_m
6	0,685	1,37	0,00064	0,03106
$21^1/_2$	0,86	1,72	0,00025	0,01109
$36^1/_2$	1,13	2,19	0,00022	0,0095
51	1,38	2,60	0,00022	0,0095
$56^3/_4$	1,46	2,66	0,00023	0,0095
$64^1/_4$	1,55	2,78	0,00022	0,0096
$79^1/_2$	1,685	2,84	0,00021	0,0095
103	1,84	3,05	0,00021	0,0095
110	1,985	3,10	0,00021	0,0095

Tafel XII.

a = 108,7 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 2,035 m. Br_2

t	x	x_a	K_b	K_m
2	0,725	1,47	0,00085	0,0973
12	1,035	2,07	0,00021	0,0156
$26^1/_2$	1,25	2,50	0,00913	0,0150
30	1,305	2,55	0,00013	0,0150
34	1,365	2,64	0,00011	0,0150
$39^1/_4$	1,425	2,71	0,00011	0,0130
56	1,625	3,03	0,00012	0,0130
68	1,795	3,30	0,00012	0,0140

Tafel XIII.

a = 1,74 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 2,15 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K_b	K_m
$2^1/_2$	0,905	1,81	0,00053	0,094
$5^1/_2$	1,045	2,05	0,00029	0,055
14	1,335	2,50	0,00017	0,031
29	1,37	2,65	0,00098	0,018
35	1,40	2,86	0,00083	0,015
44	1,645	3,10	0,00083	0,015
$54^1/_3$	1,775	3,33	0.00081	0,015
65	1,91	3,48	0,00080	0,015
	2,15	3,47		

Tafel XIV.

a = 3,426 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 0,51 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
$15^3/_4$	0,05	0,10	0,00091
$63^3/_4$	0,135	0,27	0,00068
113	0,19	0,31	0.00056
169	0,225	0,26	0,00046
192	0,24	0,37	0,00056
230	0,26	0,40	0,00042
306	0,29	0,41	0,00038
376	0,31	0,44	0,00033
444	0,34	0,45	0,00034

Tafel XV.

a = 3,426 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 0,885 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
20	0,125	0,25	0,00096
$69^1/_2$	0,235	0,47	0,00060
142	0,325	0,50	0,00047
213	0,365	0,52	0,00037
286	0,41	0,60	0,00030
338	0,445	0,62	0,00028
408	0,485	0,64	0,00028
487	0,54	0,65	0,00027

Tafel XVI.

a = 3,04 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 1,92 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
163	0,38	0,73	0,00025
307	0,525	0,84	0,00017
474	0,635	0,80	0,00015
691	0,76	0,78	0,00013
931	0,855	0,73	0,00012
1171	0,985	0,70	0,00010
1409	1,03	0,67	0,00099
2201	1,36	0,79	0,00010
2897	1'385	0,87	0,00008

b.

Tafel XVII.

a = 7,97 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 0,475 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
$15^1/_2$	0,13	0,26	0,00117
$39^3/_4$	0,29	0,40	0,00084
64	0,25	0,50	0,00064
88	0,28	0,52	0,00054
123	0,325	0,59	0,00040
166	9,365	0,62	0,00036
210	0,395	0,67	0,00034
260	0,44	0,69	0,00040

Tafel XVIII.

a = 7,57 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 1,05 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
$20^1/_2$	0,26	0,52	0,00081
$45^1/_4$	0,445	0,75	0,00060
70	0,515	0,85	0,00052
142	0,665	1,01	0,00036
216	0,68	1,05	0,00029
335	0,74	1,09	0,00022
$407^1/_2$	0,79	1,12	0,00022
477	0,835	1,17	0,00020

Tafel XIX.

a = 7,3 m. Aethylolkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 2,095 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
47	0,735	1,47	0,00057
79	0,815	—	0,00044
141	0,92	—	0,00026
193	0,015	1.61	0,00022
266	1,16	1,67	0,00021
366	1,765	1,66	0,00016
429	1,865	1,64	0,00016

Tafel XX.

a = 12,9 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 0,625 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
5	0,20	0,40	0,0026
$19^1/_4$	0,25	0,50	—
$44^1/_2$	0,345	0,63	0,00062
$94^1/_2$	0,445	0,71	0,00045
$126^3/_4$	0,475	0,87	0,00041
145	0,51	0,90	0,00041
$188^1/_4$	0,55	0,94	0,00040
214	0,755	0,96	0,00040
281	0,60	0,96	0,00038

Tafel XXI.

a = 13,22 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 0,98 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
$14^1/_2$	0,335	0,67	9,0012
$29^1/_2$	0,45	0,97	0,00079
63	0,59	1,03	0,00048
$111^1/_4$	0,705	1,18	0,00040
140	0,75	1,22	0,00035
183	0,795	1,26	0,00033
231	0,84	1,29	0,00029
279	0,865	1,30	0,00027

Tafel XXII.

a = 14,05 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 2,235 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
$25^3/_4$	0,97	1,63	0,00071
$30^1/_4$	0,015	1,68	0,00069
45	1,12	1,84	0,00052
70	1,21	1,96	0,00039
117	1,395	2,08	0,00029
129	1,415	2,29	0,00027
151	1,525	2,32	0,00026
180	1,60	2,36	0,00024

Zum Studium der Reaktionskinetik unter Änderung der Konzentration wurden sowohl Versuche bei gleichbleibender Brom- und verschiedener Alkoholmenge, als auch umgekehrt angestellt. Es zeigte sich, dass die Koëffizienten, nach dem Schema der bimolekularen Reaktion berechnet, in verhältnismässig weiten Grenzen fast unabhängig von der Anfangskonzentration ist. Sind die beiden Reaktionsprodukte jedoch in nahezu äquimolekularen Mengen angewendet, oder wirkt Brom auf einen sehr grossen Überschuss von Alkohol, so hat die Konzentration auch einen Einfluss auf die K-Werte. Im ersteren Falle muss diese Komplikation wohl auf die hier viel zahlreicher auftretenden Nebenreaktionen zurückgeführt werden, im letzteren kann als Grund die praktische Unveränderlichkeit der Alkoholmenge betrachtet, und dann die Konstanten auch nach der Gleichung einer monomolekularen Reaktion (Km) berechnet werden.

II.

Die Wirkungsweise des Broms auf die normalen Alkohole.

In Tetrakohlenstoff.

Tafel XXIII.

a = 7,51 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 1,145 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
144	0,050	0,100	0,000020
268	0,72	0,120	0,000018
456	0,100	0,205	0,000012
648	0,175	0,250	0,000012
864	0,150	0,300	0,000011
1080	0,175	0.350	0,000011
1632	0,200	0,390	0.000008
1896	0,225	0,430	0,000007

Tafel XXIV.

a = 7,57 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 1,05 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
$20^1/_5$	0,26	0,52	0,00081
$45^1/_2$	0,445	0,75	0,00060
70	0,515	0,85	0,00052
142	0,665	1,01	0,00036
216	0,68	1,05	0,00029
335	0,74	1.09	0,00022
$407^1/_2$	0,79	1,12	0,00021
477	0,845	1,17	0,00020

Tafel XXV.

a = 6,73 m. Propylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 1,05 m. Br_2 " " " "

x	x	x_a	K
45	0,47	0,94	0,00090
$76^1/_2$	0,535	1,03	0,00060
$117^1/_4$	0,645	1,26	0,00056
$165^1/_4$	0,655	0,21	0,00041
263	0,725	1,26	0,00031
$338^1/_2$	0,79	1,31	0,00028
428	0,855	1,30	0,00031
528	0,905	1,30	0,00029
721	0,985	1,24	0,00028

Tafel XXVI.

a = 6,5 m. Butylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 1,03 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	
48	0,535	0,82	0,0011
96	0,625	0,96	0,00069
191	0,745	1,07	0,00050
259	0,795	1,11	0,00046
288	0,835	1,12	0,00042
384	0,895	1,15	0,00040
474	0,935	1,12	0,00037
594	0,99	1,05	0,00039
8	1,03	0,96	

Tafel XXVII.

a = 6,615 m. Heptylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 0,99 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
$24^1/_2$	0,43	0,81	0,0016
$63^3/_4$	0,515	0,95	0,00090
$89^3/_4$	0,585	1,06	0,00068
192	0.69	1,21	0,00066
236	0,77	1,22	0,00045
36	0,87	1,26	0,00042
448	0,935	1,24	0,00043

Tafel XXVIII.

a = 6,69 m. Oktylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 1,135 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
72	0,751	1,04	0,0011
78	0,77	1,05	0,0010
91	0,782	1,06	0,00089
$103^1/_2$	0.805	1,08	0,00083
$124^3/_4$	0,845	1,12	0,00076
161	0,88	1,17	0,00066
233	0,945	1,26	0,00053
$291^1/_5$	0,995	1,24	0,00050
384	1,065	1,21	0,00050

In Chloroform.

Tafel XXIX.

a = 7,75 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CCl_3
b = 2,11 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
138	0,935	1,87	0,00028
195½	1,145	5,09	0,00024
262	1,245	2,15	0,00031
361	1,35	2,19	0,00018
509	1,465	2,19	0,00014
651	1,59	2,16	0,00014
843	1,69	2,09	0,00012

Tafel XXX.

a = 7,59 m. Propylalkohol in 20 ccm. $CHCl_3$
b = 2,10 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
115	1,165	2,18	0,00039
214	1,44	2,36	0,00032
256½	1,475	2,37	0,00028
307	1,55	2,40	0,00027
376	1,61	2,39	0,00027
524	1,76	2,34	0,00026
666	1,86	2,24	0,00021
858	1,94	2,10	0,00020

Tafel XXXI.

a = 7,76 m. Butylalkohol in 20 ccm. $CHCl_3$
b = 2,055 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
24¾	0,955	1,75	0,001
95¾	1,35	2,14	0,00071
138	1,405	2,25	0,00052
189	1,51	2,34	0,00048
260	1,62	2,34	0,00038
335	1,705	2,32	0,00027
523	1,805	2,27	0,00021
667	1,885	2,23	0,00024

Tafel XXXII.

a = 7,7 m. Heptylalkohol in 20 ccm. $CHCl_3$
b = 2,195 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
$47^2/_2$	1,00	2,00	0,00090
$51^3/_4$	1,14	5,18	0,00099
94	1,315	2,37	0,00069
146	1,47	2,52	0,00055
217	1,62	2,56	0,00044
365	1,71	2,53	0,00030
507	1,925	2,42	0,00030
699	2,045	2,30	0,00027

Tafel XXXIII.

a = 7,515 m. Oktylalkohol in 20 ccm. $CHCl_3$
b = 2,055 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
$43^1/_4$	1,12	1,74	0,00145
95	1,415	2,12	0,00095
$116^1/_2$	1,485	2,16	0,00092
161	1,60	2,27	0,00075
216	1,705	2,32	0,00066
260	1,760	2,34	0,00061
326	1,865	2,37	0,00957
408	1,895	2,30	0,00052

In Schwefelkohlenstoff

Tafel XXXIV.

a = 533 m. Aethylalkohol in 20 ccm. CS_2
b = 2,02 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
43	0,44	0.88	0,00055
119	0,605	1,20	0,00030
218	0,735	1,30	0,00020
436	0,945	1,29	0,00014
$587^1/_2$	1,065	1,23	0,00012
1101	1,22	1,16	0,00009
1340	1,33	1,07	0,000076
1464	1,39	1,00	0,000076
1728	1,53	0,93	0,000076

Tafel XXXV.

a = 521 m. Propylalkohol in 20 ccm. CS_2
b = 2,135 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
26½	0,48	0,90	0,0011
101	0,675	2,32	0,0004
243	0,91	1,46	0,00025
413	1,104	1,42	0,00019
652	1,30	1,30	0,00016
887	1,475	1,19	0,00014
1011	1,515	1,16	0,00013
1371	1,765	0,99	9,00913

Tafel XXXVI.

a = 5,21 m. Butylalkohol in 20 ccm. CS_2
b = 2,105 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
22	0,58	1,11	0,0015
94	0,835	1,43	0,00058
170	0,975	1,50	0,00040
242	1,105	1,44	0,00026
386	1,210	1,42	0,00025
556	1,350	—	0,00020
796	1,51	1,26	0,00018
1010	1,636	1,21	0,00018
1154	1,685	1,19	0,00016

Tafel XXXVII.

a = 5,22 m. Heptylalkohol in 20 ccm. CS_2
b = 2,16 m. Br. „ „ „ „

t	x	x_a	K
45½	0,655	1,31	0,00086
115⅓	0,805	1,50	0,00050
189	0,935	1,58	0,00032
261	1,045	1,61	0,00027
403	1,185	1,47	0,00022
571	1,335	1,44	0,00018
810	1,495	1,35	0,00016
1045	1,61	1,30	0,00016
1285	1,73	1,17	0,00014

Tafel XXXVIII.

a = 5,85 m. Oktylalkohol in 20 ccm. CS_2
b = 2,05 m. Br_2 " " " "

t	x	x_a	K
$26^1/_2$	0,845	1,28	0,0020
70	0,96	1,50	0,0009
125	1,155	1,61	0,00067
169	1,18	1,65	0,00050
285	1,38	1,60	0,00041
450	1,53	1,52	0,00031
735	1,70	1,40	0,00023
1095	1,845	1,29	0,00025

Die Alkohole wurden möglichst in gleichen molekularen Mengen angewendet, und auch die Bromkonzentration war stets dieselbe. Beim Vergleich der Reaktions-Koëffizienten fällt zunächst der geringe Wert der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und Methylalkohol auf. Auch ist hier das Verhältnis der verbrauchten Mol. Br_2 zu den gebildeten Mol. HBr fast stets gleich 2 : 1 und hierdurch der Schluss gerechtfertigt, dass hier nur eine ausschliessliche Oxydation stattfindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und den übrigen normalen Alkoholen ist abhängig von dem Molekülgewicht der reagierenden Alkohole, und zwar steigen die K-Werte, wenn auch in geringerem Grade, regelmässig mit der Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkoholmoleküle. Letztere Beobachtung erwies sich auch als unabhängig von dem Lösungsmittel und der Konzentration.

III.

Bromierung der Isomeren des Propyl und Butylalkohols.

Tafel XXXIX.

a = 6,73 m. Propylalkohol (normal) in 20 ccm. CCl_4
b = 1,05 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
45	0,47	0,94	0,00090
$77^1/_2$	0,535	0,535	0,00061
$117^1/_4$	0,645	1,16	0,00056
$165^1/_4$	0,655	1,21	0,00041
263	0,725	1,26	0,00031
$338^1/_2$	0,79	1,31	0,00028
428	0,855	1,30	0,00031
528	0,905	1,30	0,000029
721	0,785	1,24	0,00028

Tafel XL.

a = 5,72 m. Isopropylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 0,975 m. Br_2 „ „ „ „

t	x	x_a	K
$^3/_4$	0,465	0,90	0,061
$1^3/_4$	0,60	1,10	0,050
$2^1/_{12}$	0,73	1,12	0,046
$2^1/_3$	0,745	1,13	0,045
3	0,785	1,16	0,041
$4^3/_4$	0,845	1,24	0,034
6	0,885	1,28	0,030
$7^1/_1$	0,9275	1,31	0,030
∞		1,40	

Tafel XLI.

a = 6,5 m. Butylalkohol (normal) in 20 ccm. CCl_4
b = 1,03 m. " " " "

t	x	x_a	K
48	0,535	0,82	0,0011
96	0,625	0,96	0,00069
191	0,755	1,07	0,00050
259	0,795	1,11	0,00046
288	0,835	1,13	0,00042
384	0,895	1,15	0,00040
474	0,935	1,12	0,00037
594	0,00	1,05	0,00038
∞	1,03	0,96	

Tafel XLII.

a = 6,66 m. Isobutylalkohol in 20 ccm. CCl_4
b = 0,985 m. Br_2 " " " "

t	X	Xa	K
23	0,4	0,8	0,0017
72	0,55	1,05	0,00083
118	0,625	1,15	0,00062
167	0,68	1,34	0,00052
220	0,73	1,36	0,00045
289	0,77	1,30	0,00040
433	0,89	1,27	0,00033
649	0,91	1,23	0,00028

Tafel XLIII.

a = 6,63 m. Butylakohol (sec.) in 20 ccm. CCl_4
b = 1,025 m. Br_2 " " " "

t	X	Xa	K
$^1/_{12}$	0,20	0,38	0,33
$^1/_6$	0,66	0,91	0,47
$^1/_4$	0,745	1,00	0,40
$^1/_3$	0,805	1,07	0,36
$^5/_{12}$	0,865	1,11	0,35
$^1/_2$	0,925	1,15	0,36
$^7/_{12}$	1,97	1,20	0,39
$^2/_3$	1,005	1,26	0,46
∞	1,025	1,43	

Tafel XLIV.

a = 6,66 m. Butylalkohol tert. in 20 ccm. CCl_4
b = 1,02 m. Br_2 „ „ „ „

t	X	Xa	K
264	0,055	0,06	0,000031
450	0,775	0,08	0,000022
696	0,9	0,09	0,000019
864	0,10	0,10	0,000017
984	0,115	0,12	0,000017
1176	0,125	0,13	0,000016

Die normalen Alkohole, auch wenn die Kohlenstoffkette verzweigt ist, wie beim Isobutylalkohol, verhalten sich gegen Brom sehr ähnlich. Diese Erscheinung lässt sich wohl dadurch erklären, dass sie gemeinschaftlich die Gruppe = — CH_2OH besitzen. Dagegen wirkt Brom auf die sekundären (Propyl- und Butylalkohol), wo an Stelle der Gruppe — CH_2OH = CHOH tritt, mit bedeutend grösserer Geschwindigkeit. Der tertiäre Butylalkohol dagegen mit seiner — COH-Gruppe wird von der Einwirkung des Broms nur wenig betroffen. Die K-Werte sind wie beim Methylalkohol klein. Hier ist das Verhältnis der verbrauchten Brommolekeln zu der Mol-Menge des gebildeten HBr = 1 : 1.

II. Teil.

Früher noch, als die oben ansgeführte Untersuchung der Wirkungsart des Broms auf Alkohole sollte eine solche auf Benzolderivate stattfinden. Bekanntlich wirkt Halogen auf Benzol selbst nur träge ein, und man befördert die Reaktion durch Zusatz von Katalysatoren. Dieser grosse Widerstand des Benzols gegen Halogene befindet sich aber nicht mehr, wenn einzelne Gruppen oder Elemente, namentlich positiver Natur ein oder mehrere Wasserstoffe ersetzt haben.

Ein methodisches Studium solcher Gruppen im Sinne reaktions-kinetischer Untersuchungen konnte aber, wie interessant sie auch sein mochten, dennoch nicht in dem erhofften Masse stattfinden, weil die Schnelligkeit des chemischen Prozesses bei den wenigsten Fällen sich in der für solche Beobachtungen erforderlichen Grenzen hielt, und noch andere gewichtige Umstände, wie Löslichkeitsverhältnisse etc. die Aufgabe unmöglich machten.

So wirken Chlor und Brom z. B. auf Phenol momentan, Jod dagegen auch nach tagelanger Beobachtung praktisch nicht. Eine Kombination zwischen der beschleunigend wirkenden OH-Gruppe, und der nicht oder äusserst langsam wirkenden NO_2-Gruppe im Nitrophenol, welche zugleich eine interessante Aufgabe zur Erforschung der Wirkungsweise der Ortho-, Meta- und Parastellung darbot, scheiterte wieder an der Schwerlöslichkeit der beiden letzten Verbindungen in den angewendeten Lösungsmitteln.

Brom und Benzaldehyd.

Die Versuchsmethode war die gleiche wie oben beschrieben. Benzaldehyd war reinstes Kahlbaumsches Präparat. Es musste aber hier bei der leichten Zersetzlichkeit, welche schon der Luftsauerstoff bewirkt, nochmals eine besonders vorsichtige und wiederholte Reinigung durch Destillation vorgenommen werden.

Nach den Untersuchungen von Liebig und Wöhler [Ann. d. Chemie 3, 266] und Claisen [B. 14, 2473] bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd Brombenzylbenzoat:

$$2C_6H_5COH + Br_2 = C_6H_5COOCHBrC_6H_5 + HBr$$

Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass diese Umsetzung nach dem Schema einer bimolekularen Reaktion verläuft, zumal wenn man die in der citierte Literatur besprochene Annahme berücksichtigt, dass das Brombenzylbenzoat als Additionsprodukt von Benzaldehyd und Benzoylbromid aufgefasst werden kann. Der Reaktionsverlauf entspricht dann den Gleichungen:

$$C_6H_5COH + Br_2 = C_6H_5COBr + HBr$$
$$C_6H_5COBr + C_6H_5COH = C_6H_5COOCHBrC_6H_5$$

Ich habe daher bei den angegebenen Tabellen die Konstanten nach der bekannten Formel der bimolekularen Reaktion berechnet.

Tafel XLVI.

a = 2,21 m. Benzaldehyd in 20 ccm. CCl_4
b = 0,50 m. Brom " " " "

t	X	K
0,33	0,30	0,59
0,50	0,34	0,49
0,66	0,38	0,48
0,84	0,42	0,49
1,00	0,44	0,48
1,25	0,47	9,55

Tafel XLVII.

a = 1,00 m. Benzaldehyd in 20 ccm. $CHCl_3$
b = 2,34 m. Brom " " " "

t	X	K
100	0,25	0,00050
192	0,45	0,00049
312	0,70	0,00054
624	1,14	0,00049
816	1,29	0,00046

Tafel XLVIII.

a = 2,99 m. Benzaldehyd in 20 ccm. $CHCl_3$
b = 0,96 m. Brom " " " "

t	X	K
40	0,12	0,00049
464	0,69	0,00047

Tafel XLIX.

a = 2,30 m. Benzaldehyd in 20 ccm. CS_2
b = 0,57 m. Brom " " " "

t	X	K
143	0,20	0,00059
287	0,34	0,00065
647	0,47	0,00058
897	0,51	0,00058

Bei Betrachtung der Resultate fällt hier vor allem der grosse Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit unter dem Einflusse des Mediums auf. In CCl_4 ist der K-Wert mehrere tausendmal grösser als in den beiden anderen Lösungsmitteln. Als Ursache kann hier vielleicht die verschiedene Löslichkeit des Bromwasserstoffes betrachtet werden, dessen Anwesenheit eine starke katalytische (autokatalytische) Beschleunigung herbeiführt.

Überhaupt ist diese Reaktion im Gegensatze zu den Alkoholen sehr durch Fremdkörper beeinflussbar. So konnte bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel oft die Erscheinung wahrgenommen werden, dass der In-

halt einzelner Röhren in der Reaktion vorauseilte und sich früher entfärbte als die anderen; obwohl die Bedingungen die gleichen waren. Ich führe dies zurück auf Spuren von Zersetzungsprodukten, wie $COCl_2$, die sich beim Zuschmelzen der Röhren bilden und einen beschleunigenden Einfluss ausüben können.

Dass in Schwefelkohlenstoff eine Störung weniger auffällt, obwohl sich hier beim Zuschmelzen oft reichliche Mengen von Schwefel abscheiden, ist insofern bemerkenswert, als nicht alle Fremdkörper katalytisch wirken, die Wirkung vielmehr eine spezifische ist. (Siehe hierzu auch Mylius: Über den Einfluss des Lösungsmittels Seite 25).

Die Tabellen beweisen auch, dass hier die Reaktion gemäss obiger Gleichung bei äquimolekularen Mengen praktisch vollkommen von links nach rechts verläuft. Dass der entgegengesetzte Vorgang, nämlich die Zersetzung von Brombenzylbenzoat gleichwohl auch hier stattfindet, beweist die baldig auftretende Nachbläuung, wenn Brom durch Titration aus der Reaktion entfernt wird (bei Anwendung von Stärke als Indikator).

Lebenslauf.

Ich, Hermann Dick, bin am 6. I. 1882 zu Schönanger (Niederbayern) als Sohn des Fabrikbesitzers Georg Dick geboren. Ich besuchte die ersten 5 Volksschulklassen in meiner Heimat. Dann trat ich in das Kgl. Humanistische Gymnasium zu Passau ein, welches ich nach 9jährigem Besuche im Juli 1902 mit dem Reifezeugnis verliess. Seit Oktober 1902 studierte ich an der Universität München, seit Oktober 1905 an der Universität Breslau Naturwissenschaft mit Chemie als Hauptfach.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In München: v. Baeyer, Giesenhagen, Goebel, v. Groth, Hoffmann, Lipps, Piloty, Ranke, Rothpletz, Röntgen.

In Breslau: Abegg, Ahrens, Baumgartner, Herz, Hintze, Kneser, Kühnemann, Kükenthal, Ladenburg, Pax, Winkler.

Allen diesen Herren erlaube ich mir meinen Dank auszusprechen.

Thesen.

I. Keto- und Enolverbindungen bestehen in flüssigen und gelösten Zustande wahrscheinlich aus einem Gemenge beider Komponenten, welche sich in einem dynamischen Gleichgewichte befinden.

II. Eine allseitig anerkannte ausreichende Erklärung des vielumstrittenen Problems über die bewegenden Kräfte des Transpirationsstromes ist wohl angebahnt, doch bis heute noch nicht gegeben.

III. Eine Generatio aequivoca ist weder durch Beobachtung erwiesen, noch in der Jetztzeit überhaupt wahrscheinlich; dagegen ist die Urzeugung ein logisches Postulat, um die erste Entstehung der Organismen auf unserem Erdballe auf natürliche Weise zu erklären.